

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-121008

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.CI. H01M 4/62
H01M 4/14

(21)Application number : 09-296370 (71)Applicant : JAPAN STORAGE
BATTERY CO LTD
NIPPON PAPER
INDUSTRIES CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1997 (72)Inventor : NISHIMORI YOSHITO
KAMATA AKIRA

(54) NEGATIVE ELECTRODE PLATE FOR LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the lowering of the life performance of a negative electrode plate under a high temperature by adding bisphenols and sulfite or amino acid formaldehyde condensate to an active material.

SOLUTION: The polymer average molecular weight of bisphenols and sulfite or amino acid formaldehyde condensate added to an active material is preferably 0.3- 3.0×10^4 . This condensate is preferably added along with a derivative of naphthalene sulfonic acid formaldehyde condensate. The condensate is preferably added along with lignin or its derivative. More practically, this condensate is a condensate of bisphenol A, sodium sulfite and formaldehyde. This constitution improves the life performance especially under a high temperature so that it can be applied to various kinds of lead-acid batteries and used for various kinds of utilizations.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.10.2004

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-121008

(43)公開日 平成11年(1999)4月30日

(51)Int.Cl.*

H 0 1 M 4/62
4/14

識別記号

F I

H 0 1 M 4/62
4/14

B
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平9-296370

(22)出願日

平成9年(1997)10月13日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(71)出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72)発明者 西盛 嘉人

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙
株式会社化成品開発研究所内

(72)発明者 錠田 彰

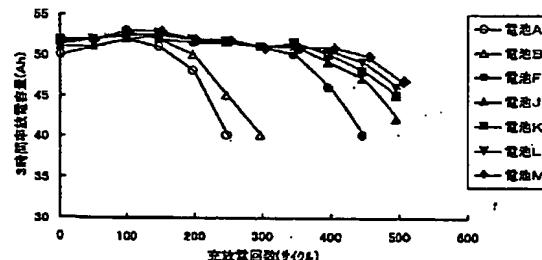
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 鉛蓄電池用負極板

(57)【要約】

【課題】高温下で使用しても長寿命な鉛蓄電池を提供する。

【解決手段】負極活性物質にビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物を添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】鉛蓄電池用負極板において、活物質にビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物を添加したことを特徴とする鉛蓄電池用負極板。

【請求項2】該ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物の重量平均分子量が $0.3 \sim 3.0 \times 10^4$ であることを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池用負極板。

【請求項3】前記ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物がナフタリンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の誘導体とともに添加されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の鉛蓄電池用負極板。

【請求項4】前記ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物がリグニンもしくはその誘導体とともに添加されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の鉛蓄電池用負極板。

【請求項5】ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物がビスフェノールA・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物であることを特徴とする請求項1、2、3もしくは4記載の鉛蓄電池用負極板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛蓄電池用負極板の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】鉛蓄電池は自動車の始動・点灯用をはじめ小容量のコンシューマー用から大容量の据置用まで多くの用途で使用されている。また、近年は環境問題の観点から電気自動車の電源としても注目されている。

【0003】最近の自動車用鉛蓄電池の使用状況をみると、これらの電池は新たな使用環境下におかれるようになりつつあると考えられる。すなわち、エアコンディショナーやオーディオ機器、さらにはカーナビゲーションシステムなど多くの電装機器が採用され、鉛蓄電池に対する負荷が大きくなっている。また、居住空間の確保や空気抵抗低減のためにエンジンルームは小さくなり、エンジンの高出力化も重なって、エンジンルーム内は相当な高温になっており、鉛蓄電池もこの高温にさらされるようになってきている。

【0004】また、電気自動車用のように深い充放電を繰り返し、大電流を必要とする電池においても、室内空間を最大限にとるために、電池のおかれる状況は非常にコンパクトにおさえられて熱がこもりやすくなり、電池は高温にさらされるようになっている。

【0005】鉛蓄電池用負極板には一般に有機エキスパンダー、無機エキスパンダー（通常、硫酸バリウムが使用されている。）およびカーボンが添加されており、そ

れぞれ鉛蓄電池用負極板の各種性能向上に寄与している。これらの内、有機エキスパンダーは、一般にはリグニンと呼ばれるバルブ製造時に得られる副生成物が用いられており、電池の充放電とともに進行する負極活物質（海綿状鉛）の粗大化を抑え、活物質が収縮するのを抑制して活物質を微細化し、負極板の放電容量、特に高率放電容量が低下するのを防いでいる。

【0006】しかし、上述した自動車用鉛蓄電池の使用環境の変化や電気自動車への適用といった高温での使用に対して現在使用しているリグニンでは満足できる寿命性能を得ることは困難であった。これは、リグニンが高温にさらされた場合、分解あるいは電解液に溶出して、その量が減少するためと考えられる。そのため、高温下でも寿命性能の低下の少ない負極板、すなわち、分解もしくは溶出しにくい有機エキスパンダーが求められていた。

【0007】高温特性にすぐれた有機エキスパンダーとして、たとえば特開平2-234352や特開平4-65062にナフタレンスルホン酸の誘導体を用いることが述べられている。しかし、特に高温となるような使用状況では十分な性能とは言い難かった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような高温下での負極板の寿命性能の低下という問題点を解決するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、鉛蓄電池用負極活物質に、①ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物を添加したことを特徴とし、②該ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物の重量平均分子量が $0.3 \sim 3.0 \times 10^4$ であることを特徴とし、③前記ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物がナフタリンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の誘導体とともに添加されていることを特徴とし、④前記ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物がリグニンもしくはその誘導体とともに添加されていることを特徴とし、⑤ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物がビスフェノールA・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物であることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

【実施例】以下に本発明の詳細を実施例をもとに説明する。

【0011】【実施例1】まず、負極に添加する有機エキスパンダーとして以下の重縮合物を用意した。本発明のビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物とは、特開昭4-352751号

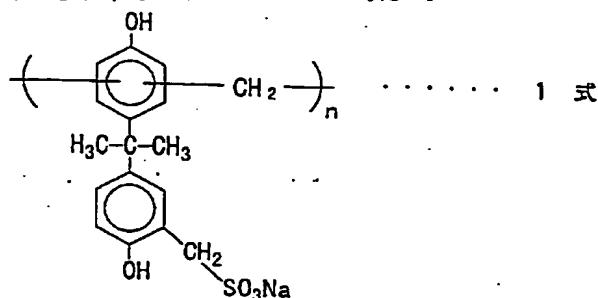
公報記載の縮合物であるが、該公報の実施例に従い、ビスフェノールA・亜硫酸塩ナトリウム・ホルムアルdehyド縮合物（以後、ビスフェノールスルホン酸ポリマーと呼ぶ）を合成した。本物質の構造を1式に示す。

【0012】またホルムアルdehyドの添加量を調整することにより重量平均分子量が 0.1×10^4 、 0.3×10^4 、 0.5×10^4 、 1.0×10^4 、 3.0×10^4 *

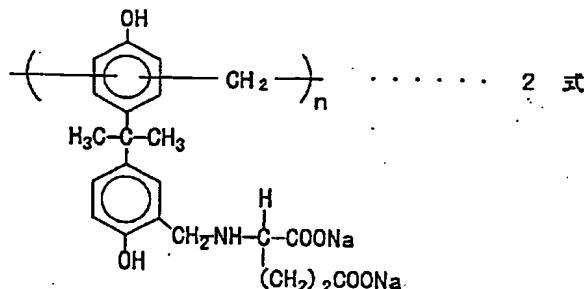
* 0^4 、 5.0×10^4 の6種を得た。また同様に、ビスフェノールA・グルタミン酸ナトリウム・ホルムアルdehyド縮合物（以後、ビスフェノールカルボン酸ポリマーと呼ぶ：重量平均分子量 1.0×10^4 ）を合成した。構造を2式に示す。

【0013】

【化1】



【化2】



なお重量平均分子量はGPC（ゲルバーミエイションクロマトグラフィー、標準物質ポリエチレンゴリコール）で測定した。従来品としてサルファイト法で製造するサルファイトリグニンNa塩（日本製紙株式会社製バニレックスN、以後、リグニンと呼ぶ）およびナフタリンスルホン酸ホルムアルdehyド縮合物のNa塩（日本製紙株式会社製バニオールHD-100、以後、NSFと呼ぶ）を用意した。

【0014】これらの有機エキスパンダーをそれぞれ0.2重量%添加して、表1に示す9種の負極板を得た。すなわち、PbOを約75重量%含む見掛け比重約1.8g/cm³の鉛粉100kgと、比重約1.15の希硫酸を約20dm³、添加剤として、無機エキスパ

ンダー（硫酸バリウム）を0.7重量%、カーボンを0.2重量%、および有機エキスパンダーを0.2重量%混練し、格子に充填した後、熟成および乾燥をおこない有機エキスパンダーの異なる負極板を得た。なお、硫酸バリウムおよびカーボンの添加量は電池の使用目的によって変更でき、その範囲は通常、硫酸バリウムの場合0~2重量%であり、カーボンの場合0~2重量%である。また、有機エキスパンダーの添加量も変更可能であるが、通常サイクル用途では0.1~0.4重量%、フロートやトリクル用途ではそれよりも少ない量を用いる。

【0015】

【表1】

負極板 記号	添加した有機エキスパンダー	分子量 (GPC法)	備考
1	リグニン(サルファイトリグニンNa塩)	—	従来品
2	NSF(ナフタリンスルホン酸ホルマリン 縮合物Na塩)	—	従来品
3	ビスフェノールスルホン酸ポリマー (ビスフェノールA・亜硫酸ナトリウム・ ホルムアルデヒド縮合物)	0. 1 × 10 ⁴	対照品
4	〃 (〃)	0. 3	本発明品
5	〃 (〃)	0. 5	本発明品
6	〃 (〃)	1. 0	本発明品
7	〃 (〃)	3. 0	本発明品
8	〃 (〃)	5. 0	対照品
9	ビスフェノールカルボン酸ポリマー (ビスフェノールA・グルタミン酸ナトリ ウム・ホルムアルデヒド縮合物)	1. 0	本発明品

本実施例では用いなかつたが、格子のます目が粗い場合や極板強度を必要とする場合、合成有機繊維等の極板強材を添加することがある。この添加量は通常、0. 0 5～0. 2%である。

【0016】ここで、負極板1は有機エキスパンダーとしてリグニンを用いたものであり、負極板2はNSFを用いたものである。負極板3～8は、各種分子量のビスフェノールスルホン酸ポリマーを用いたもので、負極板9はビスフェノールカルボン酸ポリマーを用いたものである。

【0017】なお、本実施例において負極格子には、Pb-0. 07重量%Ca-0. 5重量%Sn合金からなる、エキスパンド格子を用いたが、通常鉛蓄電池で使用される鋳造格子を用いてもよい。また、格子合金には、Pb-Ca(-Sn)系合金のほか、Pb-Sb系合金等を用いることができる。

【0018】一方、正極ペーストには、PbOを約75重量%含む見掛け比重約1. 8 g/cm³の鉛粉100 kgに対し、比重約1. 15の希硫酸を約25 dm³の割合で混練したものを用いた。この正極ペーストには、化成効率を向上させる目的で鉛丹を添加したり、極板強

度を向上させるために長さが2～5 mm程度の合成繊維を添加してもよい。合成繊維の添加量としては0. 1～0. 3重量%程度が適当である。

【0019】上記正極ペーストを、鉛合金製格子に充填し、熟成および乾燥をおこない正極板を得た。なお、本実施例で用いた正極格子は、Pb-0. 07重量%Ca-1. 5重量%Sn合金からなる鋳造格子であったが、エキスパンド格子を用いることでコストダウンがはかれる。また、正極に用いる格子合金には、Pb-Ca(-Sn)系合金の他にPb-Sb系合金等を用いることができる。

【0020】これらの負極板および正極板と隔壁体とを積層し、公称電圧12V、3時間率公称容量50Ahの電気自動車用シール型鉛蓄電池を表2に示すように9種類製作した。なお、隔壁体には直径約0. 8 μmの微細ガラス繊維を抄造してなるガラスセバレータを用い、このセバレータおよび正負極板に電解液を含浸保持させて、無漏液化したいわゆるシール型電池とした。電槽化成後の硫酸比重は20°Cで1. 28とした。

【0021】これら9種の鉛蓄電池を用い、まず、3時間率放電試験をおこなった。これは、電解液温度を30

±2°Cにおいて3時間率電流で放電終止電圧9.9Vまで放電し、その放電容量を調査するものである。ついで、高率放電試験をおこなった。これは、電解液温度を30±2°Cにおいて150Aで放電終止電圧6Vまで放*

*電し、その放電容量を調査するものである。これらの試験結果を表2にあわせて示した。

【0022】

【表2】

電池 記号	負極板 記号	3時間率容量 (Ah)	高率放電容量(150A) (Ah)
A	1	50.0	35.0
B	2	51.8	37.5
C	3	42.4	30.2
D	4	50.1	38.4
E	5	50.8	39.1
F	6	51.3	39.5
G	7	51.5	39.5
H	8	52.0	35.1
I	9	51.3	34.3

3時間率容量は、重量平均分子量が 0.1×10^4 のビスフェノールスルホン酸ポリマーを用いた電池Cが他のものに比べて10%以上低かった。この電池は高率放電容量も低く、これは、分子量が低く、負極活性物質表面に密な皮膜を形成したがために初期の化成が十分でなかったことが考えられる。 0.3×10^4 以上の重量平均分子量を有する他のものは、いずれも良好な3時間率および高率放電容量を示した。

【0023】その後、電気自動車用寿命試験に供した。すなわち、電池周囲温度50°C±2°Cとして、放電を3時間率電流で2.4時間おこない、引き続き充電を10時間電流で9時間おこない、これを50回繰り返した後、3時間率放電で電池容量を調査した。これらを50回毎の上記容量調査で、3時間率容量が定格容量の80%以下となるまで繰り返した。

【0024】上記試験結果を図1に示す。従来品であるリグニンおよびNSFを用いた電池AおよびBは、それぞれ250サイクルおよび300サイクルで寿命となつた。寿命原因は負極活性物質の表面積低下であった。これは、添加した有機エキスパンダーが充電時の還元反応や電解液である硫酸によって分解され、その効果が低下し

たためと思われた。重量平均分子量が 0.1×10^4 と低いビスフェノールスルホン酸ポリマーを用いた電池Cは、従来品よりは優れた性能を示したが、容量推移がやや劣った。寿命試験終了後の負極活性物質に硫酸鉛が蓄積していたことから、充電受入性能が低かったことが原因と思われた。逆に分子量が 5×10^4 と高いビスフェノールスルホン酸ポリマーを用いた電池Hは、300サイクルとNSF品と同等の寿命性能を示した。分子量が非常に高分子であり、負極活性物質への分散性が他に比べて劣り、エキスパンダーとしての有効性が制限されたことが原因と思われた。重量平均分子量が $0.3 \sim 3.0 \times 10^4$ のビスフェノールスルホン酸ポリマーを用いた電池DからGは、400サイクル以上と優れた寿命性能を示した。容量低下の原因是負極板の表面積低下と正極板の劣化であった。

【0025】また、ビスフェノールカルボン酸ポリマーを用いた電池Iも、400サイクル以上の寿命性能を示した。容量低下原因はビスフェノールスルホン酸ポリマーを用いた電池DからGと同様に、負極板の表面積低下と正極板の劣化であった。

【0026】このように、ビスフェノールスルホン酸ポ

リマーもしくはビスフェノールカルボン酸ポリマー、好ましくは重量平均分子量0.3~3.0×10⁴のビスフェノールスルホン酸ポリマーを有機エキスパンダーとして用いることで、従来の1.5倍以上の寿命性能を示す負極板が得られることがわかった。

【0027】〔実施例2〕従来から有機エキスパンダーとして用いられているリグニンおよびNSFと優れた有機エキスパンダーであるビスフェノールスルホン酸ポリマーとを各種割合で混合し、4種の混合有機エキスパンダーを調製し、その電池性能におよぼす効果を調べた。 10

【0028】これらの有機エキスパンダーを用いて、表*

* 3に示す記号10~13の4種の負極板を得た。また、比較のため、リグニン、NSFおよびビスフェノールスルホン酸ポリマーをそれぞれ単体で添加した負極板3種も用意した。なお、いずれの負極板も有機エキスパンダーは0.2%添加とした。これらの負極板を用いて、実施例1と同様に表4に示す7種の3時間率公称容量50Ahの電気自動車用シール型鉛蓄電池を製作し、3時間率容量および高率放電容量を調査した。

【0029】

【表3】

負極板 記号	添加した有機エキスパンダー	分子量 (GPC法)	備考
1	リグニン(サルファイトリグニンNa塩)	—	従来品
2	NSF(ナフタリンスルホン酸ホルマリン 縮合物Na塩)	—	従来品
6	ビスフェノールスルホン酸ポリマー (ビスフェノールA・亜硫酸ナトリウム・ ホルムアルデヒド縮合物)	1.0× 10 ⁴	本発明品
10	ビスフェノールスルホン酸ポリマーと、 リグニンとを1:1で混合したもの		本発明品
11	ビスフェノールスルホン酸ポリマーと、 リグニンとを2:1で混合したもの		本発明品
12	ビスフェノールスルホン酸ポリマーと、 NSFとを1:1で混合したもの		本発明品
13	ビスフェノールスルホン酸ポリマーと、 NSFとを2:1で混合したもの		本発明品

上記試験結果を表4にあわせて示す。3時間率放電容量はいずれの電池も大差なく、公称容量以上であった。一方、高率放電容量は、混合有機エキスパンダーを用いた電池J~Mが、それぞれを単体で用いた電池よりも優れ

た。原因は明らかではないが、混合することでこれまでに知られていない相乗作用が得られたと考えられる。

【0030】

【表4】

電池 記号	負極板 記号	3時間率容量 (Ah)	高率放電容量(150A) (Ah)
A	1	50.0	35.0
B	2	51.8	37.5
F	6	51.3	39.5
J	10	51.4	42.3
K	11	51.5	42.4
L	12	51.4	42.4
M	13	51.8	44.6

これらの電池を実施例1と同様に電気自動車電池用の寿命試験に供した結果を図2に示す。混合有機エキスパンダーを負極板に使用した電池J～Mは、試験を打ち切った500サイクル後もなお、優れた容量を示した。いずれの電池も容量低下の原因は負極板によるものと思われたが、これらの電池の負極板に顕著な劣化状態はみられなかった。高率放電容量の増加と同様に原因は明らかではないが、混合することでこれまでに知られていない相乗作用によるものと考えられる。特にNSFとの混合で効果が大きいようであった。

【0031】このように、従来から有機エキスパンダーとして用いられているリグニンおよびNSFと優れた有機エキスパンダーであるビスフェノールスルホン酸ポリマーとを混合して添加した負極板の高温での寿命性能は、著しく対照品よりも優れており、両者を混合することで電池の寿命性能にも予期しない相乗効果が現れた。

【0032】本効果は、ビスフェノールカルボン酸ポリマーとリグニンおよびNSFとを混合した場合にも同様*

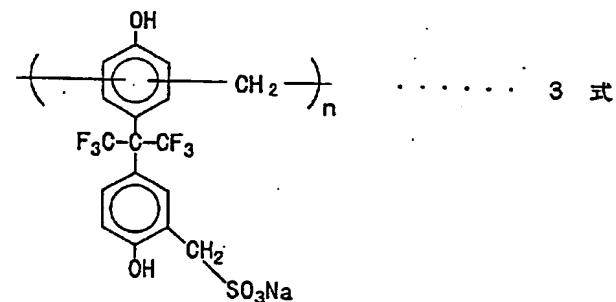
*に見られた。

【0033】【実施例3】実施例1および2ではビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物の一例としてビスフェノールA・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物およびビスフェノールA・グルタミン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物を用いた。

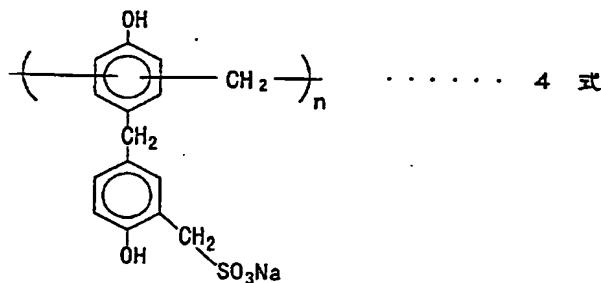
【0034】ここでは、ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物のその他の例として3式に構造を示すビスフェノールAF・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物(重量平均分子量 1.0×10^4)、および4式に構造を示すビスフェノールF・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物(重量平均分子量 1.0×10^4)が電池性能におよぼす効果を調べた。なお、電池製作方法や試験方法は、実施例1および2と同じである。

【0035】

【化3】



【化4】



その結果、ビスフェノールA-F・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物もしくはビスフェノールF・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物を添加した負極板を用いた電池は、実施例1で良好な電池性能を示した本発明によるビスフェノールA・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物もしくはビスフェノールA・グルタミン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物を用いた電池と、同等か、それ以上の初期性能および寿命性能を示した。このように、ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物であれば、本発明の効果が得られるものと思われる。

【0036】本実施例1、2ではシール型鉛蓄電池を用いた結果について詳細に説明したが、自動車用電池等に用いられている開放型鉛蓄電池においても同様の効果が得られた。

【0037】また、本実施例ではサイクル寿命試験の結果について詳述したが、この他、フロート充電寿命試験においても、本発明による負極板の寿命性能は、対照品と比較し明らかに優れていた。

【0038】このように、本発明による効果は鉛蓄電池の形式や試験方法によって変わるものではなく、各種鉛*

* 蓄電池に適用でき、各種用途に使用でき得るものである。

【0039】

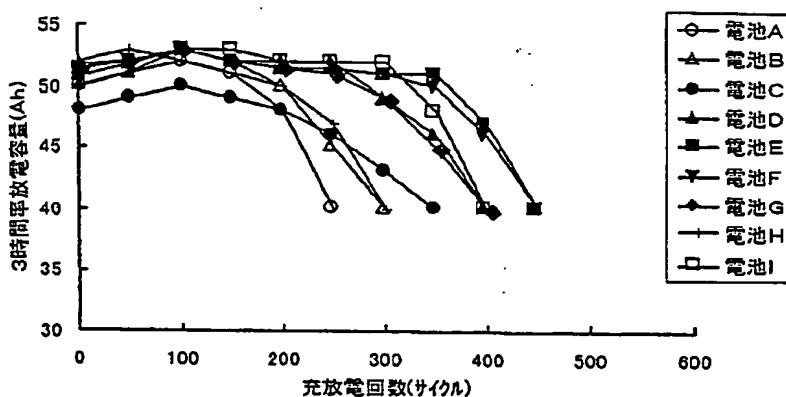
【発明の効果】以上のように本発明による、鉛蓄電池用負極板はビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物を添加すること、好ましくは、重量平均分子量0.3~3.0×10⁴の縮合物であり、さらに好ましくは、ナフタリンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物もしくはリグニンとともに添加されており、また、さらに好ましくは、該ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物がビスフェノールA・亜硫酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物であることにより、特に高温下における寿命性能の低下を防止でき、その工業的価値は甚だ大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】50°Cにおける寿命試験の結果（実施例1）を示す図である。

【図2】50°Cにおける寿命試験の結果（実施例2）を示す図である。

【図1】



【図2】

